

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—126263

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 4/50

識別記号

庁内整理番号
2117—5H

④ 公開 昭和56年(1981)10月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤ 非水電解質電池用正極活物質製造方法

⑦ 発明者 高柳博之

湖西市鷺津1374—1—1

① 特 願 昭55—28036

⑦ 発明者 石倉誠

浜松市馬郡町3986

② 出 願 昭55(1980)3月7日

⑦ 発明者 佐藤正則

① 出 願 人 富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

湖西市新所4200—4

⑦ 発明者 山本浩平

④ 代理人 弁理士 一色健輔

湖西市入会地13—259

明 細 書

1. 発明の名称

非水電解質電池用正極活物質製造方法

(3) 前記誘電加熱はマイクロ波を間欠的に照射して行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の非水電解質電池用正極活物質製造方法。

2. 特許請求の範囲

(1) 粉末化された電解二酸化マンガンを、その中に残存する酸を中和処理した後、この二酸化マンガン粉末中に含まれる結合水の除去処理を行なつて非水電解質電池用正極活物質を製造する方法において、上記中和処理をアルカリ金属を含まないアルカリ水溶液で行なうとともに、上記除水処理を誘電加熱によつて行なうことを特徴とする非水電解質電池用正極活物質製造方法。

(2) 前記アルカリ水溶液は、アンモニア水、炭酸アンモニウム水溶液、酢酸アンモニウム水溶液等のアンモニウム系アルカリ水溶液であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の非水電解質電池用正極活物質製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、例えばリチウム電池のように、負極活物質にLi, Na, K, Ca等の軽金属を用い、電解質として例えばLiClO₄などの溶質をプロピレンカーボネイト等の溶媒に溶解させた非水電解質を用いる電池の正極活物質の製造方法に関する。より具体的には、上述した如き非水電解質電池の正極活物質として用いられる二酸化マンガンの製造方法に関する。

周知のように、負極にLi, Na, K, Ca等の軽金属を用いる非水電解質電池では、正極に用いられる金属が何れも水と激しく反応するため、電池内は極度に除水しておかなければならない。この非水電解質電池に使用される正極活物質についても、やはり極度に除水されていることが

要求される。ここで、二酸化マンガンを正極活物質として用いるためには、その二酸化マンガンの粉末中に単純に吸収されている水分はもちろんのこと、その二酸化マンガンの結晶中に取り込まれている、いわゆる結合水までもが高度に除水されていなければならない。従つて正極活物質としての二酸化マンガンの粉末を得るためには、真空乾燥の如き単純な乾燥処理だけでは不十分で、その結合水までも除水できるような処理を行なわなければならない。このため、従来においては、二酸化マンガンの粉末を250℃から400℃の高温で長時間加熱して上記結合水を除去することが行なわれていた。このような高温で長時間加熱処理することにより、二酸化マンガンの粉末中の結合水はかなり除去されるようになる。しかしながら、このような長時間の高温加熱処理を行なつた二酸化マンガンの粉末は、その長時間高温加熱によつて結晶相に重大な変化が生じ、これが電池の放電性能に悪影響を与えることが判明した。一般に、二酸化マン

ガンは、 γ 相と β 相の二種の結晶相のものがあつて、このうち電池の正極活物質として用いられるのは、電気化学的活性度の高い γ 相のもので、 β 相のものは電気化学的活性度が低いために電池の正極活物質としては適さない。従つて、除水処理を行なう場合も結晶相が前もつて γ 相となつていゝ二酸化マンガンの粉末を使用する。ところが、その除水処理を行なうために上述した如き長時間の高温加熱処理を行なうと、その処理熱によつて結晶相の一部が変化し、 γ -二酸化マンガンの一部が β -二酸化マンガンに変化してしまい、この結果正極活物質としての電気化学的活性度が低下して、最終的に放電性能の低下という欠点が生ずるようになってしまふのである。しかし、このような欠点は、上述した如き長時間高温加熱処理によつて二酸化マンガンの結合水までも除去しようとすれば、どうしても避けられぬものであつた。

また、上述の如き高温加熱処理によつて結合水までも除去しようとするには相当に長い時間

(例えば8時間位)が必要で、このことが非水電解液電池用正極活物質製造方法として効率化を妨げる大きな阻害要因にもなつていた。すなわち、その除水処理方法は能率も悪かつた。

この発明は、以上のような背景をもとにしてなされたもので、その目的とするところは、正極活物質としての二酸化マンガンの結晶相を γ 相から β 相に変化させることなく、結合水までも高度に除水して高放電性能を約束し、しかもその除水処理を比較的短時間に効率良く行なえるようにした非水電解質電池用正極活物質製造方法を提供することにある。

そこで、この発明による非水電解質電池正極活物質製造方法では、例えば硫酸マンガンを浴から電着して得られる電着二酸化マンガンを粉末化して、先づその中に残存する酸を中和処理した後、この二酸化マンガンの粉末中に含まれる結合水の除去処理を行なうに際して、上記中和処理をアルカリ金属を含まないアルカリ水溶液で行なうとともに、上記除水処理を誘電加熱によ

つて行なう。

このように、二酸化マンガンの粉末を誘電加熱すると、この二酸化マンガンの粉末中に含まれている水は、その高誘電率によつて選択的に加熱され、二酸化マンガンの粉末全体の温度をそれほど高めずとも、あるいは従来のように長時間加熱せずとも除水されるようになる。このとき、二酸化マンガンの結晶中に取り込まれている結合水は誘電加熱によつて二酸化マンガンの粉末よりも早く選択的に加熱され、比較的短時間のうちに、また二酸化マンガンの粉末全体の温度をそれほど高めずに、従来の長時間の高温加熱処理に劣らず、むしろそれ以上に高度に除去されるようになる。さらに、従来のように高温でもつて長時間加熱する必要がないので、非常に能率も良くなる。しかし、ここで注意しなければならないのは、その除水処理によつて生ずる二酸化マンガンの結晶相の変化である。上述した如く誘電加熱によつて除水処理された二酸化マンガンの粉末は、従来のように高温で長時間の加熱処理をされて

いないから、それだけ γ 相から δ 相への結晶相の変化を少なくできるはずである。しかし、本発明者らが知得したところによると、 γ -二酸化マンガンの製造過程で、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 KOH 等のアルカリ金属イオンを含むアルカリ溶液で中和処理したものは、二酸化マンガンの結合水中の H^+ が溶液中の Na^+ などのアルカリ金属イオンとイオン交換反応を起こし、 Na^+ などのアルカリ金属イオンが二酸化マンガンの結晶格子中に侵入し、この結果結晶相が変化しやすくなることが判明した。このため、上述のように誘電加熱により除水された二酸化マンガンの結晶相は、最初の γ 相から γ - δ 中間相に変化し、電気化学的活性度を損なわれて高い放電性能を期待することができなかつた。このような中和処理を行なつていた理由は、電池用の高純度二酸化マンガンを得るために、硫酸マンガン浴から電着した電解二酸化マンガンを得るという精製方法を経ているからである。そこで、この発明では、上述したように、その中和処理

これは他の波長の電磁波の使用を妨げる意味ではない。

また、上記誘電加熱はマイクロ波を間欠的に照射して行なうことが好ましい。これは、マイクロ波照射を間欠つさせることにより結合水の遊離を促す衝撃効果が期待されるからである。同様の理由により、マイクロ波を照射して誘電加熱を行なう場合、その誘電加熱の条件を制御するには、マイクロ波を間欠的に照射してその照射時間と休止時間との比すなわちデューティ比を制御して行なうことが望ましい。このように、比較的強いマイクロ波を間欠的に照射すると、連続的に緩慢に照射する場合に比べて、二酸化マンガン粉末全体の温度の上昇速度に対して除水効果の現われが一層早くなるという効果も期待できるようになり、それだけ除水能率が高められるようになる。

なお、上記誘電加熱は、上記二酸化マンガン粉末全体の温度が250℃以下となるようにして行なうことが望ましい。これは、高温度が二酸

を Na 、 K のようなアルカリ金属を含まないアルカリ水溶液で行なう。このアルカリ金属を含まないアルカリ水溶液としては、アンモニア水、炭酸アンモニウム水溶液、酢酸アンモニウム水溶液等のアンモニウム系アルカリ水溶液が適当である。このようなアルカリ水溶液で中和^{処理}された二酸化マンガン粉末には、もはや Na^+ 、 K^+ 等のアルカリ金属のイオンが含まれることがない。従つて、上記誘電加熱によつて除水処理を行なつても、上述したような結晶相が変化する恐れがなくなり、これにより誘電加熱による除水処理を行なつても電気化学的活性度が高く高放電性能を与えられる正極活性物質を確保することができる。

次に、上記誘電加熱はマイクロ波を照射して行なうことが適当である。これは誘電加熱は電界の交番の速いもの程、すなわち周波数が高いもの程その効果が顕著になるからである。具体的には1GHzから5GHz程度のセンチメートル波が扱いも便利で適当な範囲である。しかし、

化マンガんに結晶相の変化を生じさせる原因の一つであるからである。

次に、この発明の実施例を示す。

実施例：

硫酸マンガン浴から電着した電解二酸化マンガンを温水で十分に洗浄してパラフィン油等を除去する。次いで、80℃で乾燥後100～150メッシュの粒度に粉碎する。この後、残存する H_2SO_4 をアンモニア水で中和する。これを γ 過し80℃で乾燥する。そして、この二酸化マンガン粉末150gを200ccのビーカーに入れ、出力600W、周波数2,450MHzのマイクロ波を15秒照射10秒休止のサイクルで4分間照射し、25分間休止後再び同じデューティサイクルで3分間照射して除水処理を行なつた。この様にして得た二酸化マンガン中の結合水の残存量は2%にまで下げることができた。また、結晶相はX線回折の結果 γ 相のままで変化していないことが確認できた。

ここで比較のために、 NaOH 、 Na_2CO_3 、

NaHCO_3 などのアルカリ金属を含むアルカリ水溶液で中和処理したものを、上記と同様にマイクロ波照射による除水処理を行なつたところ、その結晶相は r 相から $r-\beta$ 中間相に変化していた。これは、中和処理の過程で結合水中の H^+ と Na^+ がイオン交換反応して Na^+ が結晶格子中に侵入し、結晶相が変化しやすくなつたためと考えられる。

また、この発明による方法により得られた正極二酸化マンガ(A)と、アルカリ金属によるアルカリ水溶液で中和処理した二酸化マンガンを誘電加熱により除水処理して得た正極二酸化マンガ(B)と、従来の長時間高温加熱処理によつて除水された正極二酸化マンガ(C)の結晶相および残存結合水をそれぞれ調べたところ、下表のようになつた。

	結晶相	残存結合水
A	r	2 %
B	$r-\beta$ 中間相	2.5 %
C	$r-\beta$ 中間相	2 %

とにより行なつた。同図のグラフからも明らかに、この発明による方法で製造された二酸化マンガを使用した電池は、その放電性能が特にすぐれている。またここで今一つ注目すべきことは、従来の高温加熱処理による除水が 350°C の高温度にて8時間もかけて行なわれたのに対し、この発明では休止時間も含めて1時間以内(31分)で必要な除水度が達成され、しかもこのようにきわめて短時間で処理したのにもかかわらず、放電性能は従来のそれを大幅に上回ることができるのである。

以上のように、この発明により、従来よりも短時間にしかもすぐれた放電性能を提供できる非水電解質電池用正極活物質を製造することができる。

さらに、上記の二酸化マンガ(A), (B), (C)を使用して第1図に示す如きボタン型電池をそれぞれ構成して、各電池の放電性能試験を行なつたところ、第2図のグラフに示すような結果を得た。

なお、第1図に示したボタン型電池は、外径12mm、高さ5mmのものである。また、1a, 1bはそれぞれステンレスからなる陰極缶、陽極缶であつて、ポリプロピレンのガスケット2によつて密閉された電池ケース1を形成している。そして、この電池ケース1内に、上記の二酸化マンガ(A), (B)または(C)を主剤とする陽極活物質3a, 非水電解質を含むセパレータ3bおよびリチウムからなる陰極3cが層状に装填されている。

また、第2図のグラフ中の曲線を示す符号A, B, Cは、上記表中の二酸化マンガ(A), (B), (C)に対応する。放電性能の試験は、各電池にそれぞれ15 K Ω の定抵抗負荷を接続して放電時間(1hr)に対する端子電圧の変化の状態を見るこ

Aと従来のものを使用した電池
池B, Cの放電性能をそれぞれ示すグラフである。

- 1 ……電池ケース
- 3 a ……二酸化マンガを主剤とする正極活物質
- 3 b ……非水電解質を含むセパレータ
- 3 c ……リチウム

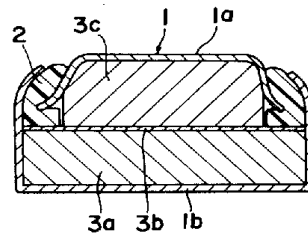
特 許 出 願 人 富士電気化学株式会社

代 理 人 弁 理 士 一 色 健 輔

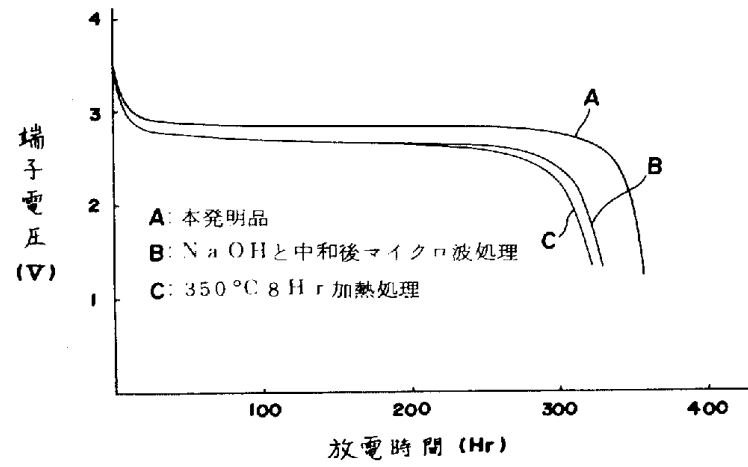
4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明に係する非水電解質電池の一例を示す断面図、第2図はこの発明による方法で製造された二酸化マンガを使用した電

第 1 図



第 2 図



DERWENT-ACC-NO: 1981-84530D

DERWENT-WEEK: 198146

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfg. anode-active material for
non-aq. electrolyte cells by
neutralising residual acid in
powdered manganese di:oxide and
heating to remove water

INVENTOR: ISHIKURA M; SATO M ; TAKAYANAGI H ;
YAMAMOTO K

PATENT-ASSIGNEE: FUJI ELECTROCHEMICAL CO LTD
[FJIC]

PRIORITY-DATA: 1980JP-028036 (March 7, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 56126263 A	October 3, 1981	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 56126263A	N/A	1980JP- 028036	March 7, 1980

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56126263 A

BASIC-ABSTRACT:

The material is made by forming manganese dioxide powder, treating the powder for neutralisation of residual acid in the powder, and removing bonded water in the manganese dioxide powder.

Neutralisation treatment is carried out in aq. alkaline soln. contg. no alkaline metal (pref. aq. ammonium soln., aq. ammonium carbonate soln., aq. ammonium acetate soln., and other aq ammonium alkaline aq. soln.). Water removal is by induction heating.

The material is pref. used in a cell such as a lithium cell, in which light metal such as Li, Na, K or Ca and a non-aq. electrolyte of LiClO_4 and propylene carbonate are used. Bonded water is easily removed for a short time without changing gamma- MnO_2 into beta- MnO_2 to improve discharge property.

TITLE-TERMS: MANUFACTURE ANODE ACTIVE MATERIAL
NON AQUEOUS ELECTROLYTIC CELL
NEUTRALISE RESIDUE ACID POWDER
MANGANESE DI OXIDE HEAT REMOVE WATER

DERWENT-CLASS: L03

CPI-CODES: L03-E01B;